ÜBER EINIGE KÖRPER

DER

SAFRANIN- UND INDAMINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RICHARD OTTO

AUS WIESBADEN (HESSEN-NASSAU).

WIESBADEN.

DRUCK VON CARL RITTER.

1888.

ÜBER EINIGE KÖRPER

DER

SAFRANIN- UND INDAMINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RICHARD OTTO

AUS WIESBADEN (HESSEN-NASSAU).

WIESBADEN.

DRUCK VON CARL RITTER.

1888.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Rudolf Nietzki

in

Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft", Jahrgang XXI, Heft 7 und 9 publizirt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen geschätzten Lehrern, Herrn Prof. Dr. PICCARD für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Prof. Dr. NIETZKI für den mir während meiner Studien gegebenen bewährten Rath und Beistand meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0059

I. Theil.

Ueber einige Körper der Safraninreihe.

Unter dem Namen „Safranine“ kennt man eine Reihe meist roth gefärbter Körper, deren erstes Glied das sogenannte Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$ ist.

Wer der eigentliche Entdecker des Safranins gewesen ist, lässt sich nicht leicht feststellen. Die erste Publication darüber ging von Perkin aus, welcher bei der Darstellung des Mauveïns, des ersten im Jahre 1856 technisch gewonnenen Farbstoffes, als Nebenprodukt einen roth gefärbten Körper erhielt, den er Parasafranin nannte.

Die ersten ausführlicheren Untersuchungen über Safraninfarbstoffe sind von A. W. Hofmann und A. Geyger unternommen worden.[1])

Aus den Analysen, welche sie von verschiedenen Salzen des Tolusafranins ausführten, ergab sich für dieses die Formel $C_{21}H_{20}N_4$. Die Base des Farbstoffes konnten sie nicht in einem zur Analyse genügend reinen Zustande erhalten, da die Salze desselben selbst durch kaustische Alkalien nicht zerlegt wurden und ein Versuch, das Chlorhydrat durch feuchtes Silberoxyd zu zerlegen, deshalb nicht zum Ziele führte, weil das freie Safranin gerade so wie Ammoniak das Chlorsilber auflöst.

Hofmann und Geyger fanden, dass sich das Safranin in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett in Roth übergeht. Diese Farben beruhen auf der Bildung mehrsäuriger Salze, welche bis auf

[1]) Ber. V, 526.

die einsäurigen, rothen gegen Wasser unbeständig sind. Die beiden Forscher hielten das Safranin für verwandt mit dem Mauveïn, aus welchem es durch Oxydation entsteht. Sie betrachteten das Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, als phenylirtes Tolusafranin $C_{21}H_{19}N_4(C_6H_5)$.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand wurden von Witt ausgeführt.[1])

Er behandelte Amidoazoorthotoluol mit salzsaurem Orthotoluidin in weingeistiger Lösung bei 150°—200° und erhielt so Safranin. Er hielt diesen Farbstoff für einen Azokörper, in welchem eine Methylgruppe eine Bindung bewirke.

Später theilte Witt eine neue Bildungsweise des Safranins durch Oxydation eines Gemenges von einem Molekül eines Paradiamins und zwei Molekülen primärer Monamine mit.[2])

Durch Oxydation von einem Molekül Paraphenylendiamin mit zwei Molekülen Anilin erhielt er das erste Glied der Safraninreihe, das Phenosafranin. Mit der Darstellung dieses Safranins konnte seine früher ausgesprochene Ansicht, dass im Tolusafranin eine Methylgruppe die bindende Rolle spiele, nicht mehr aufrecht gehalten werden.

Nach Versuchen von Witt und Nietzki darf bei der Darstellung des Safranins durch Oxydation von Diaminen mit Monaminen nur ein Molekül der letzteren in der Parastelle besetzt sein.

Nach Beobachtungen von Witt kann man statt der Diamine auch die Dichlorchinonimide und die Nitrosoderivate tertiärer Basen anwenden, welche bei der Reduction in Diamine übergehen und ohne Oxydationsmittel direct auf die Monamine einwirken.

Eine grössere Arbeit über die Farbstoffe der Safraninreihe wurde von Nietzki vor 5 Jahren veröffentlicht.[3])

Aus seinen Resultaten schloss er, dass im Safranin zwei Monaminreste mit ihren Benzolkernen an ein Stickstoffatom gebunden seien. Die Anwesenheit zweier Amidogruppen im Safranmolekül war

---

[1]) Ber. X, 873.
[2]) Ber. XII, 939.
[3]) Ber. XIV, 464.

ebenfalls anzunehmen. Im einfachsten Safranin müsste nach den Folgerungen Nietzki's der Rest des Paradiamidodiphenylamins

$$H_2^p N - C_6 H_4 - \underset{|}{N} - C_6 H_4 - N^p H_2$$

enthalten sein.

Den starken Basencharakter verdankt das Safranin ausser den beiden Amidogruppen noch einer stickstoffhaltigen Gruppe, welche mit den Ammoniumgruppen einige Aehnlichkeit zeigt.

Nietzki untersuchte das von Witt zuerst dargestellte Phenosafranin und gelangte durch Analysen verschiedener Salze zu der Formel $C_{18} H_{16} N_4$, welche später in $C_{18} H_{14} N_4$ corrigirt wurde. Bei der Darstellung eines Acetylderivates aus dem Chlorhydrat stellte es sich heraus, dass in dem entstandenen Diacetylsafranin ein Molekül Salzsäure gebunden war. Die stark basische Gruppe wurde bei der Acetylirung also nicht angegriffen.

Eine der Amidogruppen konnte leicht diazotirt werden unter Bildung einer zweisäurigen Diazoverbindung, deren Salze dieselbe blaue Farbe zeigen, wie die zweisäurigen Salze des Safranins. Die Verbindung mit zwei Diazogruppen an Stelle der Amidogruppen bildete sich schwierig und war sehr leicht zersetzlich. Die Lösung zeigte die grüne Farbe der dreisäurigen Safraninsalze.

Durch Oxydation von Diaethylparaphenylendiamin mit zwei Molekülen Anilin wurde ein Diaethylsafranin dargestellt, welches mit dem aus einem Molekül Paraphenylendiamin, einem Molekül Diaethylanilin und einem Molekül Anilin dargestellten Diaethylsafranin als nicht identisch gefunden wurde.

Bei der Darstellung der Safranine durch Oxydation von Paradiaminen und Monaminen fand Nietzki, dass bei der Reaction in der Kälte blau oder grün gefärbte Körper als Zwischenprodukte auftreten, welche beim Erhitzen in die Safranine übergehen.

Es sind diese Körper mit dem Namen „Indamine“ belegt und für den einfachsten die Formel

$$\left.\begin{array}{l} H_2 N - C_6 H_4 \\ HN - C_6 H_4 \end{array}\right> N \quad (\text{HN} \text{ mit } N \text{ verbunden})$$

aufgestellt worden.

Derselbe entsteht durch Oxydation von gleichen Molekülen Anilin und Paraphenylendiamin. Bei der Reduction geht er in Diamidodiphenylamin über.

Nach Nietzki's Ansichten wären im Safranin drei Benzolkerne durch ein Stickstoffatom verkettet, also die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass man es mit einem Derivat des Triphenylamins zu thun habe.

Eine ganz unerwartete Aufklärung über die Constitution der Safranine brachten Witt's Arbeiten über die „Eurhodine".[1])

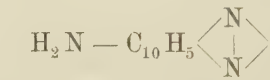
Den Namen Eurhodine gab Witt ursprünglich den Farbstoffen, welche durch Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf Orthoamidoazokörper entstehen. Das aus Orthoamidoazotoluol und salzsaurem α-Naphtylamin entstehende Eurhodin zeigt durch das Farbenspiel seiner Lösung in Schwefelsäure viel Aehnlichkeit mit den Safraninen.

Nach den Resultaten von Witt[2]) sind die Eurhodine Derivate der Azine, einer Klasse von Körpern, welche die Gruppe

N
|
N

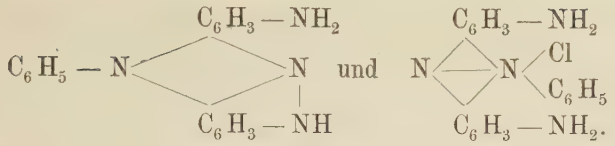
enthalten. Die Eurhodine sind Amidoderivate der Azine.

Dem von Witt aus Orthoamidoazotoluol und α-Naphtylamin dargestellten Eurhodin, welches durchaus safraninartigen Charakter hat, kommt also die Constitution zu:



Bernthsen und Andresen wandten nun diese Eurhodinformel auch auf die Safranine an, indem sie für das Phenosafranin folgende Formeln aufstellten[3]):

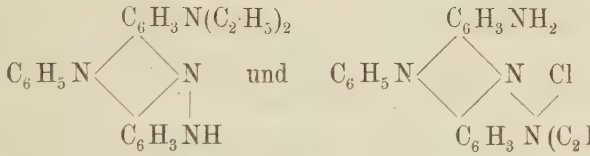
[1]) Ber. XIX. 441 und 914.
[2]) Ber. XIX, 914 und 3121.
[3]) Ber. XIX, 2212 und 2690.



I (Andresen u. Bernthsen.) II (Bernthsen.)

Die Formel II war desshalb hinfällig, weil nach ihr nicht zwei isomere, nicht identische Diaethylsafranine möglich sind, wie sie Nietzki darstellte.[1])

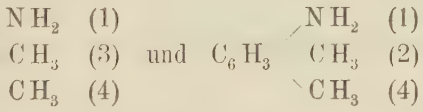
Nach Formel I wären zwar zwei isomere Diaethylsafranine möglich, nämlich:



Aber von diesen könnte nur das zweite noch eine Diazoverbindung liefern, während doch die dargestellten Dialkylderivate beide noch diazotirt werden können.

Es entspricht also auch Formel I nicht allen Thatsachen.

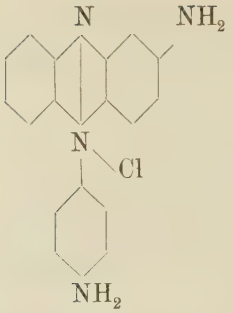
Die Thatsache, dass von den sechs isomeren Xylidinen, welche nach Formel II sämmtlich Safranine zu bilden im Stande sein sollten, wirklich nur zwei, nämlich:



zur Safraninbildung geeignet sind[2]), spricht ausserdem noch gegen Formel II.

Die von Witt aufgestellte Formel, welche sich von der Bernthsen'schen durch die Stellung der Amidogruppen unterscheidet, ist folgende[3]):

[1]) Ber. XIX, 3163.
[2]) Ber. XIX, 3165.
[3]) Ber. XIX, 3123.



Sie ist eine unsymmetrische; es lässt sich nach ihr daher die Verschiedenheit der isomeren Mono- und Dialkylderivate erklären.

Nach dieser Constitutionsformel, welche den Thatsachen des gegenwärtigen Standpunktes am besten entspricht, fasst man die Safranine auf als amidirte Azoniumbasen.

Es sollen nun in Folgendem die Resultate einer Arbeit vorgelegt werden, welche die Kenntniss dieser Farbstoffklasse in einigen Punkten erweitern.

Um die Muttersubstanz des Phenosafranins kennen zu lernen, war mein Bestreben darauf gerichtet, die beiden Amidogruppen aus dem Farbstoffe zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Während dieses unter Anwendung der Griess'schen Reaction leicht mit der einen Amidogruppe gelingt, ist es bei der zweiten sehr schwierig.

Entfernung einer Amidogruppe aus Phenosafranin.

30 *g* salzsaures Phenosafranin wurden in 600 cm^3 Weingeist gelöst und diese Flüssigkeit mit 60 *g* concentrirter Schwefelsäure versetzt, wodurch die rothe Farbe in eine violette überging. Nach dem Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, wurde auf dem Wasserbade gekocht, wobei die Lösung fuchsinroth wurde, und nun keine Fluorescenz mehr zeigte.

Der Alkohol wurde dann zum grössten Theile abdestillirt und aus der restirenden Flüssigkeit der neu entstandene Körper durch Zusatz von Chlorzink abgeschieden.

Zur Reinigung wurde das Zinkdoppelsalz, aus welchem man durch Versetzen mit Kali- oder Natronlauge, aber nicht durch kohlensaure Alkalien die Base isoliren kann, in Wasser unter Zusatz von Soda gelöst, abfiltrirt und das Filtrat neuerdings mit Chlorzink und Salzsäure ausgefällt.

Von andern Salzen des neuen Körpers ist besonders das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Es fällt aus der Lösung des Zinkdoppelsalzes auf Zusatz von Salpetersäure in schönen Krystallen aus. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Die Analyse, welche von diesem Salze ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

I. 0,2014 *g* Substanz lieferten 0,4760 *g* Kohlensäure und 0,0860 *g* Wasser.

II. 0,2369 *g* Substanz lieferten 0,5588 *g* Kohlensäure und 0,0960 *g* Wasser.

III. 0,2570 *g* Substanz lieferten 36,20 cm^3 Stickstoff bei 17° und einem Druck von 751 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3 . HNO_3$		Gefunden I	II	III
C	64,67	64,45	64,35	— Proc.
H	4,19	4,74	4,50	— „
N	16,76	—	—	16,45 „

Ferner wurde das schwefelsaure Salz analysirt:

I. 0,2068 *g* Substanz lieferten 0,4440 *g* Kohlensäure und 0,0950 *g* Wasser.

II. 0,2010 *g* Substanz lieferten 0,4312 g Kohlensäure und 0,0826 *g* Wasser.

III. 0,2000 *g* Substanz lieferten 20,00 cm^3 Stickstoff bei 18° und einem Drucke von 754 *mm* Quecksilber.

IV. 0,1966 *g* Substanz lieferten 0,1244 *g* schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3 . H_2SO_4$		Gefunden I	II	III	IV	
C	58,54	58,55	58,51	—	—	Proc.
H	4,06	5,10	4,56	—	—	„
N	11,38	—	—	11,45	—	„
H_2SO_4	26,56	—	—	—	26,60	„

Die Analyse des schwerlöslichen Platindoppelsalzes stimmte für die Formel $(C_{18}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$.

0,2710 *g* Substanz lieferten 0,0558 *g* Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 20,56	20,57 Proc.

Zur Darstellung eines Acetylderivates wurde das Zinkdoppelsalz mit entwässertem essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrit erhitzt.

Die entstandene Acetylverbindung besitzt noch basischen Charakter; sie bildet mit Säuren gelbe, schwerlösliche Salze, welche Aehnlichkeit haben mit denjenigen des Diacetylsafranins. Der freie Körper, welcher durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung der Salze entsteht, ist violett gefärbt. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,1980 *g* Substanz lieferten 0,5030 *g* Kohlensäure und 0,0916 *g* Wasser.

II. 0,2200 *g* Substanz lieferten 0,0876 *g* Chlorsilber.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_3 . C_2H_3O . HCl$		Gefunden I	II	
C	68,66	69,28	—	Proc.
H	4,63	5,13	—	„
Cl	10,15	—	9,92	„

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der mit Hülfe der Griess'schen Reaction aus dem Safranin neu entstandene Körper eine Amidogruppe weniger enthält als dieses. Es kommt ihm die Formel zu: $C_{18}H_{13}N_3$.

Die Lösungen der Salze des Körpers sind schön roth gefärbt. Die Farbe, welche er auf Wolle und Seide erzeugt, ist ein Roth, welches bläulicher ist als das der Safranine. Wie schon oben be-

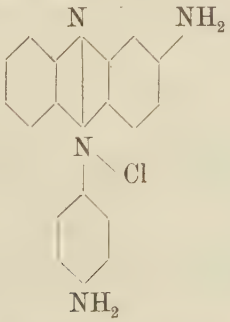
merkt, zeigt die alkoholische Lösung der Substanz, im Gegensatze zu derjenigen des Safranins, keine Spur von Fluorescenz.

Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt, die Lösung in Salzsäure ist grün. Beim Verdünnen mit Wasser geht diese grüne Farbe direct in Roth über, während sie beim Safranin erst noch blau und violett wird. Dies scheint demnach von der Gegenwart der zweiten Amidogruppe abzuhängen.

Wie schon oben angeführt, ist es schwierig, auch noch die zweite Amidogruppe zu entfernen. Da nämlich der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ sich nur in sehr saurer Lösung diazotiren lässt und die entstehende Diazoverbindung sehr leicht zersetzlich ist, so wird dadurch die Reaction bedeutend erschwert. Die saure Lösung der Diazoverbindung ist gelbbraun gefärbt. Die durch Zersetzen derselben mit Alkohol entstehende Base ist im freien Zustande roth violett, ihre Salze sind bräunlichgelb gefärbt. Alle Versuche, den Körper, in welchem beide Amidogruppen durch Wasserstoff ersetzt sind und dem also die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zukäme. in einem zur Analyse genügend reinen Zustande zu erhalten, waren bis jetzt vergebens.

Base des Phenosafranins.

Wie am Schlusse der Einleitung bemerkt ist, sind die Safranine nach der von Witt aufgestellten Formel:



Derivate von Körpern, welche eine Phenylammoniumgruppe enthalten. Diese besitzt analog den Ammoniumgruppen ein fünfwerthiges Stickstoffatom, welches einerseits an einen Benzolrest, anderseits an einen Säurerest gebunden ist. In der freien Base des Phenosafranins müsste

an Stelle des Säurerestes eine Hydroxylgruppe enthalten sein; sie müsste also ein Diamidophenylphenazoniumhydroxyd sein und die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_4O$ haben.

Die Salze des Safranins lassen sich selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzen. Hofmann und Geyger gelang es nicht, die Safraninbase durch Behandlung des Chlorhydrates mit feuchtem Silberoxyd in reinem Zustande zu erhalten. Die Methode, das Sulfat durch Baryumhydrat zu zersetzen und den Ueberschuss desselben durch Einleiten von Kohlensäure zu entfernen, lässt sich desshalb nicht anwenden, weil die Base sich direct mit Kohlensäure zu dem Carbonate verbindet. Es wurde darum folgendermaassen verfahren:

Die wässrige Lösung einer gewogenen Menge des schwefelsauren Phenosafranins wurde mit der genau berechneten Quantität Baryumhydrat versetzt. Der entstandene schwefelsaure Baryt wurde abfiltrirt und die tiefrothe Lösung der Safraninbase unter Luftabschluss eingedampft. Nach einiger Zeit schieden sich daraus goldglänzende Krystalle ab. Es zeigte sich jedoch, dass durch das Kochen der Lösung, in welcher wohl ein kleiner Ueberschuss von Baryumhydrat vorhanden war, eine Zersetzung der Base stattfand. Es trat nämlich deutlich der Geruch von Ammoniak auf und gleichzeitig wurde ein Theil der Substanz verschmiert.

Desshalb wurde eine neue Portion unter vermindertem Luftdruck bei etwa 40° eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle konnten, da sie in Wasser schwer löslich sind, mit diesem ausgewaschen werden. Sie lösen sich leicht mit schöner Fluorescenz in Alkohol, jedoch fast nicht in Aether.

Sie konnten, da die Ausgangsmaterialien rein waren, direct zur Analyse verwendet werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,1944 *g* Substanz lieferten 0,5068 *g* Kohlensäure und 0,1020 *g* Wasser.

II. 0,2130 *g* Substanz lieferten 0,5560 *g* Kohlensäure und 0,1080 *g* Wasser.

III. 0,2054 *g* Substanz lieferten 31,20 cm^3 Stickstoff bei 14° und einem Drucke von 736 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O$		Gefunden		
		I	II	III
C	71,05	71,10	71,19	— Proc.
H	5,26	5,82	5,63	— „
N	18,42	—	—	17,57 „

Der Stickstoffgehalt wurde wahrscheinlich desshalb immer zu niedrig gefunden, weil die Substanz ausserordentlich schwer verbrannte.

Es unterliegt nach diesen Zahlen keinem Zweifel, dass die Base des Phenosafranins wirklich ein Molekül Wasser enthält und dass ihr die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ zukommt.

Trocknet man die Substanz längere Zeit bei 150°, so erleidet sie einen Verlust von ungefähr einem halbem Molekül Wasser.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte es sich, dass der Kohlenstoffgehalt zugenommen hatte, und die Analysen der Formel der wasserfreien Base $C_{18}H_{14}N_4$ nahe kamen. Es verliert die Substanz also auch durch Umkrystallisiren Wasser.

Safranol.

Die Beobachtung, dass eine Zersetzung der Base durch das Kochen mit überschüssigem Baryumhydrat bewirkt wird, führte mich dazu, das Zersetzungsprodukt in grösserer Menge darzustellen.

Nach einigen Versuchen wurde folgendes Verfahren als das zweckmässigste angewandt:

Die alkoholische Lösung des salzsauren Phenosafranins wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Zersetzung beginnt sogleich unter starker Ammoniakentwicklung und ist nach circa drei bis vier Tagen beendet. Die Beendigung der Reaction erkennt man daran, dass die rothe Lösung auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure nicht mehr violett, sondern gelb gefärbt wird.

Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde der Alkohol unter Zusatz von Wasser verjagt und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch sich ein neuer Körper in braunschillernden Krystallen ausschied.

Zur Reinigung wurde derselbe mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, worin er sich leicht mit schön carminrother Farbe löste. Diese Lösung wurde mit Essigsäure versetzt, worauf sich daraus ziemlich grosse messingfarbene Nadeln ausschieden.

Dieselben enthielten, wie es sich beim Verbrennen einer Probe auf dem Platinblech zeigte, sehr viel Kieselsäure, welche durch das lange Kochen aus dem Glase aufgenommen worden war.

Zur Entfernung derselben wurden die Krystalle längere Zeit bei 120° getrocknet und dann in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückblieb. Das Filtrat wurde dann wieder mit Essigsäure ausgefällt.

In Wasser ist der neue Körper fast unlöslich, ebenso in Alkohol und Aether, dagegen sehr leicht in Alkalilauge und Ammoniak, woraus er durch Säuren wieder gefällt wird. Mit einem Ueberschuss von Säure entstehen schwer lösliche Salze, welche leicht zersetzlich sind. Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist braun gefärbt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2050 *g* Substanz lieferten 0,5628 *g* Kohlensäure und 0,0902 *g* Wasser.

II. 0,2114 *g* Substanz lieferten 0,5810 *g* Kohlensäure und 0,0906 *g* Wasser.

III. 0,2016 *g* Substanz lieferten 18,00 cm^3 Stickstoff bei 24° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$		Gefunden I	II	III	
C	75,00	74,88	74,90	—	Proc.
H	4,13	4,88	4,76	—	„
N	9.72	—	—	9,76	„

Es geht daraus hervor, dass durch Behandlung des Safranins mit Kalilauge die zwei Amidogruppen in Form von Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wurden.

In Anbetracht der phenolartigen Eigenschaften, welche der neue Körper besitzt, wurde ihm der Name „Safranol“ beigelegt.

Von den Derivaten desselben sei hier noch das Acetylderivat erwähnt. Dasselbe entsteht durch Erwärmen des Safranols mit Essigsäureanhydrit und entwässertem essigsaurem Natron. Hierdurch werden die zwei Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Acetylreste ersetzt. Das entstandene Diacetylsafranol krystallisirt in gelben, metallisch glänzenden Blättchen, welche in Ammoniak unlöslich sind, davon aber schliesslich unter Bildung von Safranol verseift werden. Die Salze, welche der Körper mit Säuren bildet, sind sehr schwer löslich. Die Analyse ergab keine guten Zahlen, da sich das Produkt wegen des Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels nicht reinigen liess.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$	Gefunden
C 70,96	69,52 Proc.
H 4,30	4,76 „

Dass die Substanz sich nicht in Alkali löst, ist jedoch eine Stütze für die Annahme zweier Acetylgruppen im Molekül.

Während die Safraninbase an der Phenylammoniumgruppe ein Hydroxyl enthält, ist dieses beim Safranol nicht der Fall. Mit der Witt'schen Formel lässt sich dies nur dann vereinbaren, wenn man eine Anhydrisation zwischen der Phenylammoniumgruppe und einem Hydroxyl annimmt. Das Acetylderivat müsste dann jedenfalls Wasser enthalten, worauf jedoch nicht die obige Analyse desselben stimmt.

Reductionsprodukte des Phenosafranins.

Das erste Produkt, welches man beim Reduciren des Safranins mit Zinkstaub oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhält, ist die Leukoverbindung desselben, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthält als der zugehörige Farbstoff. Dieselbe wird schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Safranin oxydirt.

Bei weiterer Reduction bildet sich eine eigenthümliche gelbe Substanz. Dieselbe lässt sich aus alkalischer Lösung mit Aether ausschütteln, welcher dadurch eine gelbe Färbung und schön grüne Fluorescenz erhält. Letztere hat sehr viel Aehnlichkeit mit einer ätherischen Chrysanilinlösung. Dieser gelbe Körper konnte nicht isolirt werden.

Es wurde eine wässrige Lösung des salzsauren Phenosafranins mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt und in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen. Dieses Verfahren wurde mehrere Tage lang fortgesetzt, bis der Farbstoff vollständig in solche Substanzen verwandelt war, welche sich durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr veränderten.

Alsdann wurde die Flüssigkeit, welche grosse Mengen von Chlorzink enthielt, mit so viel Natronlauge versetzt, dass das ausgeschiedene Zinkoxyd sich wieder löste. Hierbei wurde das Auftreten eines starken Ammoniakgeruches wahrgenommen.

Das Reductionsprodukt wurde sodann mit Aether ausgeschüttelt und diese Auszüge bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Hieraus schieden sich beim Stehen bräunlich gefärbte Krystallkrusten eines neuen Körpers ab. Dieselben wurden, um das bei der Reaction gebildete Anilin zu entfernen, mit Wasser längere Zeit gekocht.

Beim Erkalten schieden sich aus der abfiltrirten Lösung Krystalle ab, welche noch unrein waren und desshalb eine braune Farbe hatten.

Zur Reinigung wurde die Substanz mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie bildete dann farblose, centimeterlange Nadeln, welche bei 130° schmolzen.

In Aether, Benzol und heissem Wasser lösen sie sich schwierig, dagegen leicht in Alkohol und Säuren. Die mit letzteren entstehenden Salze krystallisiren nicht, sie sind zerfliesslich und trocknen gummiartig ein.

Die neue Base bildet auch kein schwerlösliches Platindoppelsalz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{19}N_3O$ stimmten.

I. 0,2104 *g* Substanz lieferten 0,5710 *g* Kohlensäure und 0,1246 *g* Wasser.

II. 0,1502 *g* Substanz lieferten 0,4084 *g* Kohlensäure und 0,0886 *g* Wasser.

III. 0,2020 *g* Substanz lieferten 25,20 cm^3 Stickstoff bei 18° und einem Drucke von 731 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O$		Gefunden I	II	III
C	73,72	74,01	74,16	— Proc.
H	6,48	6,58	6,55	— „
N	14,33	—	—	14,13 „

Beim Schmelzen erleidet die Substanz einen Gewichtsverlust von ungefähr einem Procent. Trocknet man längere Zeit bei 170°, so beträgt die Abnahme ungefähr vier Procent und wird dann auch beim Erhitzen auf höhere Temperatur nicht mehr grösser.

Die gelbe, zähflüssige Masse, welche die Base in geschmolzenem Zustand vorstellt, erstarrt völlig amorph und zwar erst bei ziemlich niedriger Temperatur. Dabei wird sie sehr stark elektrisch, lässt sich desshalb nur schwierig und unter grossem Verlust pulverisiren. Sie zeigt dann nicht mehr den ursprünglichen Schmelzpunkt von 130°, sondern dieser liegt jetzt unter 100°.

Eine Analyse der bei 170° getrockneten Substanz liess erkennen, dass hier Wasser oder dessen Bestandtheile fort gegangen waren.

Einem Verlust von einem Molekül würden 6,14 Proc. entsprechen, während 4,12 Proc. gefunden wurden. Der Kohlenstoffgehalt würde 77,54 Proc. und der des Wasserstoffs 6,18 Proc. betragen. Gefunden wurden 77,24 Proc. Kohlenstoff und 6,34 Proc. Wasserstoff.

Es verliert der Körper also beim Trocknen ungefähr ein Molekül Wasser.

Versetzt man die saure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so bildet sich eine Diazoverbindung. Dieselbe lässt sich mit Naphtolsulfosäuren zu schön roth gefärbten Azokörpern condensiren. Durch Titriren wurde gefunden, dass zur Bildung der Diazoverbindung ungefähr ein Molekül Natriumnitrit auf ein Molekül $C_{18}H_{19}N_3O$ nöthig ist.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrit wurde aus der Base ein Acetylderivat dargestellt. Dasselbe konnte durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden. Es bildete breite, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt.

Aus der Analyse ging hervor, dass hier eine Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten war.

I. 0,1980 *g* Substanz lieferten 0,5194 *g* Kohlensäure und 0,1120 *g* Wasser.

II. 0,2024 *g* Substanz lieferten 0,5354 *g* Kohlensäure und 0,1222 *g* Wasser.

III. 0,1966 *g* Substanz lieferten 22,30 cm^3 Stickstoff bei 15° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

IV. 0,1982 *g* Substanz lieferten 21,20 cm^3 Stickstoff bei 14° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_3O \cdot C_2H_3O$		Gefunden I	II	III	IV	
C	71,64	71,54	72,14	—	—	Proc.
H	6,26	6,28	6,70	—	—	„
N	12,53	—	—	13,13	12,45	„

Dieses Acetylderivat besitzt noch deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Säuren, doch sind die Salze bis auf das Platindoppelsalz alle leicht löslich. Dieses fällt aus der Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid als gelber Niederschlag aus, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmten für die Formel

$$(C_{18}H_{18}N_3O \cdot C_2H_3O \cdot HCl)_2PtCl_4.$$

0.2344 *g* Substanz lieferten 0,0422 *g* Platin.

Berechnet		Gefunden	
Pt	18,13	18,00	Proc.

Dieses Salz verliert nach längerem Trocknen bei 125° ungefähr ein Molekül Wasser. Die wasserfreie Substanz verlangt 18,75 Proc. Platin, während gefunden wurden 18,45 Proc.

Die Bildung einer Diazoverbindung aus dem Reductionsprodukte des Safranins musste mit der Anwesenheit einer Amidogruppe im Zusammenhang stehen. Um dieselbe zu entfernen, wurde folgendermaassen verfahren:

Die Base wurde in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit der genügenden Menge Natriumnitrit versetzt. Zu der entstandenen Lösung wurde Alkohol und dann so viel Aether gefügt, dass die Diazoverbindung sich in Form einer concentrirten

Flüssigkeitsschicht absonderte. Diese wurde abgezogen und durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Der Alkohol wurde alsdann zum grössten Theil abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und diese Lösung mit Ammoniak versetzt, worauf sich eine neue Base abschied.

Dieselbe unterscheidet sich von der ursprünglichen, mit welcher sie sonst viel Aehnlichkeit zeigt dadurch, dass man sie nicht mehr diazotiren und acetyliren kann. Ihre saure Lösung wird nicht mehr gefärbt, wenn man sie mit Natriumnitrit versetzt und zu einer alkalischen Naphtolsulfosäurelösung giesst.

In Wasser löst sich der neue Körper schwieriger als der, aus welchem er entstanden ist. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in breiten, farblosen Nadeln erhalten. Dieselben haben einen Schmelzpunkt von 117°

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{18}H_{18}N_2O$. Es war also aus dem Körper $C_{18}H_{19}N_3O$ die Amidogruppe entfernt und durch Wasserstoff ersetzt worden.

I. 0,2054 *g* Substanz lieferten 0,5842 *g* Kohlensäure und 0,1214 *g* Wasser.

II. 0,1298 *g* Substanz lieferten 11,50 cm_3 Stickstoff bei 18° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O$		Gefunden I	II	
C	77,69	77,57	—	Proc.
H	6,47	6,56	—	„
N	10,07	—	10,14	„

Von den Salzen des Körpers wurde noch das schwerlösliche, schön krystallisirende Platindoppelsalz analysirt.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2420 *g* Substanz lieferten 0,3988 *g* Kohlensäure und 0,0880 *g* Wasser.

Berechnet für $(C_{18}H_{18}N_2OHCl)_2PtCl_4$		Gefunden I	II	
Pt	20,26	20,42	—	Proc.
C	44,67	—	44,97	„
H	3,92	—	4,04	„

In welchen Beziehungen diese Reductionsprodukte zum Safranin stehen und wie ihre Constitution ist, lässt sich aus den beobachteten Thatsachen nicht leicht ableiten.

Aus dem Safranin $C_{18}H_{14}N_4$ entsteht bei der Reduction die Base $C_{18}H_{19}N_3O$, welche ein Stickstoffatom weniger enthält als das Erstere. Aus dem bei der Reaction auftretenden Geruch kann man schliessen, dass der Stickstoff in Form von Ammoniak austritt.

Das im Molekül enthaltene Sauerstoffatom ist jedenfalls in Form von Wasser vorhanden.

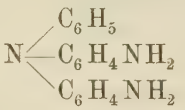
Da es noch in dem Platinsalze des Acetylderivates und in dem der Base $C_{18}H_{18}N_2O$ vorhanden ist, kann man keine Ammoniumhydroxydgruppe annehmen. Auch kann kein Phenylhydroxyl vorhanden sein, da der Körper $C_{18}H_{19}N_3O$ stark basische Eigenschaften zeigt. Für die Anwesenheit eines Wassermoleküls spricht das Verhalten der Base $C_{18}H_{19}N_3O$ und des Platinsalzes des Acetylproduktes

$$(C_{18}H_{18}N_3O \,.\, C_2H_3OHCl)_2PtCl_4$$

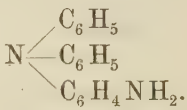
beim Erhitzen.

Die beiden Basen müssten dann Hydrate der Körper $C_{18}H_{17}N_3$ und $C_{18}H_{16}N_2$ sein.

Gleiche procentische Zusammensetzung wie diese haben das Diamido- und Monamidotriphenylamin:

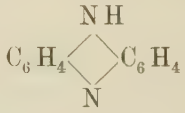


und



Die Reductionsprodukte des Safranins können jedoch mit diesen Körpern desshalb nicht identisch sein, weil die Base $C_{18}H_{16}N_2$ resp. das Hydrat derselben $C_{18}H_{18}N_2O$ sich nicht mehr diazotiren oder acetyliren lässt, während dieses bei dem Amidotriphenylamin der Fall sein müsste.

Man könnte den Körper $C_{18}H_{16}N_2$ für die Stammsubstanz des Leukosafranins, für das Phenylhydrodiphenazin



C_6H_5 halten.

Dieses hat jedoch die Formel $C_{18}H_{14}N_2$, enthält also zwei Wasserstoffatome weniger.

Man muss desshalb annehmen, dass durch die lange Behandlung des Safranins mit dem Reductionsmittel eine Wasserstoffanlagerung am Benzolkern stattgefunden hat. Diese Annahme hat Analogieen in dem Carbazolin, dem Hydrocarbazol und dem Hydronaphtylamin.

Die Base $C_{18}H_{18}N_2O$ ist ausserordentlich beständig gegen Oxydationsmittel.

Es wurde eine Probe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit saurem chromsaurem Kali versetzt, worauf sich aus der Flüssigkeit ein schwerlösliches Chromat ausschied. Dieses löste sich beim Erhitzen mit einem Chromsäureüberschuss auf und wurde beim Erkalten wieder unverändert ausgeschieden. Die Lösung enthielt kein Chromoxyd und die Base konnte aus ihr durch Zusatz von Alkalien wieder dargestellt werden.

Durch Jodmethyl wird der Körper $C_{18}H_{18}N_2O$ in ein wasserlösliches Jodid übergeführt, woraus durch Alkalien eine neue Base abgeschieden wird.

Diese Eigenschaft lässt einen Schluss auf die Bildung einer Ammoniumbase nicht zu; auch der für diese Körperklasse charakteristische bittere Geschmack fehlte gänzlich.

Durch eine nochmalige Behandlung mit Jodmethyl wurde die Substanz nicht mehr verändert.

Weitere Versuche, die Constitution dieser interessanten Körper aufzuklären, konnten wegen Mangel an Material, dessen Beschaffung eine umständliche und zeitraubende Arbeit ist, nicht ausgeführt werden.

Einwirkung von Chinodichlorimid auf β-Naphtylamin.

Kürzlich hat O. N. Witt[1]) eine Methode beschrieben, welche zur Darstellung von Eurhodinen und zur Bildung der entsprechenden Safranine geeignet ist.

Er liess Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen auf primäre und sekundäre Amine mit besetzter Parastelle reagiren.

[1]) Ber. XXI, 719.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtylamin erhielt er ein Dimethylphenylnaphteurhodin oder Dimethylamidonaphtophenazin nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH^3)_2\end{cases} + 2\,C_{10}H_7NH_2 = 3\,H_2O + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$$

$$+\,2\,C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}C_6H_3N(CH_3)_2$$

Dimethylamidonaphtophenazin.

Die Bildung dieses Eurhodins kommt zu Stande auf Kosten eines Theiles des angewandten Nitrosodimethylanilins, welcher lediglich als Oxydationsmittel wirkt und zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf die vom β-Naphtylamin sich ableitenden sekundären Basen entstehen amidirte Azoniumkörper oder Safranine.

Witt stellte Reactionsprodukte von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β-Naphtylamin und Tolyl-β-Naphtylamin dar. Dem letzteren schrieb er die Formel zu:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N\\ |\\ N-Cl\\ |\\ C_6H_5.\end{cases}C_6H_4N(CH_3)_2$$

Es wäre also ein Phenyldimethylamidonaphtophenazoniumchlorid.

Ich führte nun diese Reactionen ganz analog, jedoch unabhängig von Witt, dessen Arbeit erst veröffentlicht wurde als meine Untersuchungen bereits beendet waren, mit Chinondichlorimid statt Nitrosodimethylanilin aus.

Mit dem letzteren erhält man, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, Eurhodine resp. safraninartige Körper, welche eine dimethylirte Amidogruppe enthalten. Bei Anwendung des sonst ganz ähnlich wirkenden Chinondichlorimids dagegen bleibt die Amidogruppe frei; man kann daher an eine Entfernung derselben denken.

Es wurden gleiche Moleküle β-Naphtylamin und Chinondichlorimid mit kaltem Alkohol angeschlemmt und dieses Gemisch in

kleinen Portionen in heissen Alkohol eingetragen. Die Flüssigkeit nahm in dem Maasse als die Reaction fortschritt, eine immer intensiver werdende rothe Farbe an.

Nach beendigter Einwirkung wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt. Hierdurch ging die rothe Farbe derselben in eine gelbe über und es fiel nach einiger Zeit ein gelbbrauner flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde getrocknet und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Der so erhaltene Körper stellt dunkelgelbe Krystallnadeln dar. Dieselben sind in Wasser unlöslich, sie lösen sich jedoch, wenn auch schwierig, in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin.

Die mit Säuren gebildeten fuchsinrothen Salze werden schon durch Wasser zersetzt unter Abscheidung der gelben Base.

Die Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine röthlichbraune Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Roth übergeht und schliesslich infolge der Zersetzung des Salzes gelb wird.

Die alkoholische Lösung der Base besitzt eine starke Fluorescenz, während dieselbe der Lösung der Salze fehlt.

Die Analyse der Substanz stimmte auf die Formel $C_{16}H_{11}N_3$.

I. 0,2208 *g* Substanz lieferten 0,6314 *g* Kohlensäure und 0,1020 *g* Wasser.

II. 0,2192 *g* Substanz lieferten 0,6288 *g* Kohlensäure und 0,0900 *g* Wasser.

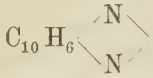
III. 0,2230 *g* Substanz lieferten 34,20 cm^3 Stickstoff bei 20° und einem Druck von 742,5 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3$		Gefunden I	II	III	
C	78,36	77,98	78,23	—	Proc.
H	4,49	5,14	4,56	—	„
N	17,14	—	—	17,12	„

Die Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin verläuft folglich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NCl\\NCl\end{matrix} + C_{10}H_7NH_2 = 2\,HCl + C_{16}H_{11}N_3.$$

Die Zusammensetzung des neuen Körpers, sowie seine angeführten Eigenschaften rechtfertigen die Annahme, dass derselbe zu den von Witt beschriebenen Eurhodinen gehört und dass er die Constitution besitzt:



Er wäre also ein Amidonaphtophenazin, von welchem man durch Entfernung der Amidogruppe zum Naphtophenazin gelangen müsste.

Mit Hülfe der Griess'schen Reaction konnte dies leicht bewerkstelligt werden.

Es wurde zu einer Lösung der Base in 60 Theilen Weingeist so viel Schwefelsäure gesetzt, dass die Flüssigkeit eine rothe Farbe erhielt und ein Theil des Eurhodins als schwerlösliches schwefelsaures Salz sich ausschied.

Nach dem Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in Form einer concentrirten wässrigen Lösung wurde auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei nahm die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an.

Nach vollständiger Beendigung der Reaction, welche man daran erkennt, dass die gelbe Farbe nicht mehr in eine rothe übergeht, wurde der Alkohol zum grössten Theil verjagt. Aus der gelben Lösung fielen beim Verdünnen mit Wasser gelbbraune Flocken aus.

Der entstandene Körper wurde erst durch Destillation und weiter durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Er bildet hübsche gelbe Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 142° haben.

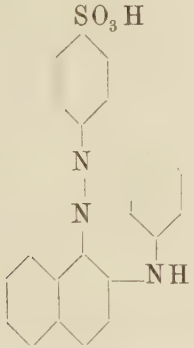
Auch durch Sublimiren lässt er sich in schönen gelben Krystallen erhalten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser fällt daraus wieder der gelbe Körper aus.

Die Substanz wurde nun mit einem von Witt dargestellten Präparate verglichen und als völlig identisch damit gefunden.

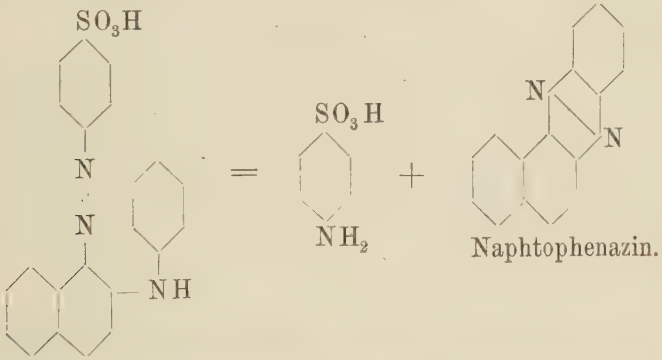
Witt wandte zur Darstellung des Naphtophenazins folgende Methode an[1]):

[1]) Ber. XX, 573.

Er liess Diazobenzolsulfosäure auf Phenyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7NH - C_6H_5$ einwirken und erhielt dadurch einen rothen Azofarbstoff, das Sulfobenzolazophenyl-β-Naphtylamin:



Dieses spaltet beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, Sulfanilsäure ab und geht in Naphtophenazin über.



Die beiden miteinander verglichenen Präparate schmolzen genau bei derselben Temperatur, und zeigten dasselbe Verhalten gegen Schwefelsäure.

Mit der Darstellung des Naphtophenazins aus dem durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin entstandenen Farbstoffe ist der directe Beweis geliefert, dass der letztgenannte Körper ein Amidonaphtophenazin ist.

Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-β-Naphtylamin.

Durch Behandlung von Phenyl-β-Naphtylamin mit Chinondichlorimid musste, wie leicht anzunehmen war, ein Phenylderivat des im Vorhergehenden beschriebenen Eurhodins oder Amidonaphtophenazins entstehen. Dieser Körper müsste zu den Safraninen gehören, von welchen er sich nur durch den Mindergehalt einer Amidogruppe unterscheidet.

Ein dimethylirtes Derivat desselben stellte Witt, wie oben bemerkt, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β-Naphtylamin dar.

Es wurden nun gleiche Moleküle Chinondichlorimid und Phenyl-β-Naphtylamin in Alkohol eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird von dem gebildeten Farbstoffe bald intensiv fuchsinroth gefärbt. Durch Zusatz von Chlorzink lässt sich der Körper leicht in kleinen Krystallen ausfällen.

Zur Reinigung wurde das entstandene Zinkdoppelsalz in heissem Wasser gelöst und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt. Beim Erkalten schied sich das Nitrat in Form feiner Nadeln ab. In heissem Wasser sind dieselben ziemlich leicht löslich, werden daraus jedoch durch einen Ueberschuss von Salpetersäure so vollständig wieder gefällt, dass die überstehende Flüssigkeit kaum noch gefärbt ist.

Nach mehrmaligem Auflösen und Fällen mit Salpetersäure stellte das Produkt einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag dar, welcher sich beim Trocknen in dickere, stark kupferglänzende Krystalle verwandelte.

Die Analyse bestätigte für das Nitrat die Formel

$$C_{22}H_{15}N_3 . HNO_3.$$

I. 0,2000 *g* Substanz lieferten 0,5036 *g* Kohlensäure und 0,0896 *g* Wasser.

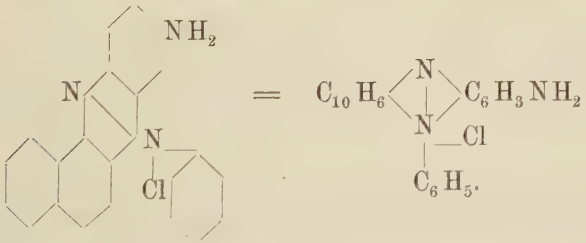
II. 0,2080 *g* Substanz lieferten 26,00 cm^3 Stickstoff bei 14° und einem Drucke von 731 *mm* Quecksilber.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C 68,75	68,67	— Proc.
H 4,17	4,48	— „
N 14,48	—	14,37 „

Wie der aus Phenosafranin durch Entfernen einer Amidogruppe entstandene Körper, welcher also nur noch eine Amidogruppe enthält, nicht mehr fluorescirt, so ist dies auch bei der alkoholischen Lösung der vorliegenden Substanz der Fall.

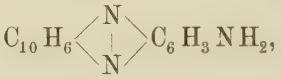
Die Salze derselben sind im Gegensatz zu denjenigen des Eurhodins $C_{16}H_{11}N_3$, sehr beständig. Die Base fällt aus der Lösung derselben auf Zusatz von kaustischen Alkalien, aber nicht durch Carbonate derselben, als blauvioletter Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol und Aether mit violetter Farbe, jedoch ohne Fluorescenz löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine schwärzlichviolette Farbe; sie geht beim Verdünnen mit Wasser durch ein schmutziges Grün und Orange in Carmoisinroth über.

Da der Körper zu den Safraninen gehört, so muss man ihm resp. seinem Chlorhydrat, unter Voraussetzung der Richtigkeit von Witt's Safraninformel folgende Constitution zuschreiben:



Zwischen dem aus Phenosafranin durch Entfernung einer Amidogruppe entstandenen Körper und dem vorliegenden Farbstoff herrscht eine auffallende Aehnlichkeit. Beide zeigen in der alkoholischen Lösung keine Fluorescenz. In stark saurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, bilden sie gelbbraune Diazoverbindungen. Auch hier ist die Zersetzlichkeit derselben so gross, dass sich die Amidogruppe nur schwer durch Wasserstoff ersetzen lässt.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die von Witt in den Safraninen angenommene Phenylazoniumgruppe, welche bis jetzt vollständig ohne Analogie dasteht, dadurch wahrscheinlicher wird, dass durch den Eintritt einer Phenylgruppe in das Eurhodin



dessen Salze schon durch Wasser zersetzt werden, nun ein stark basischer Körper entstanden ist, aus dessen Salzen man die Base nur durch kaustische Alkalien frei machen kann.

II. Theil.

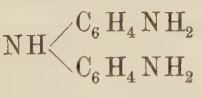
Ueber einige Körper der Indaminreihe.

Der Name „Indamine“ wurde zuerst von Nietzki gebraucht für die bei der Darstellung der Safranine durch Oxydation von Diaminen mit Monaminen entstehenden grün oder blau gefärbten Zwischenprodukte, von denen er nachwies, dass sie Derivate des Diphenylamins sind.[1])

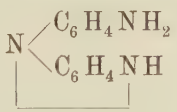
Schon früher[2]) hatte Nietzki beobachtet, dass ein Gemenge von Paradiamidotoluol und Orthotoluidin bei der Oxydation sich intensiv grün färbt, während dieses die einzelnen Bestandtheile für sich bei der gleichen Behandlung nicht thun.

Die entstehenden Farbstoffe sind sehr veränderlicher Natur. Sie lassen sich aus fast allen Gemengen von Paradiaminen und solchen Monaminen oder Diaminen darstellen, deren Parastelle zur Amidogruppe unbesetzt ist.

Das Diamidodiphenylamin ist, wie Nietzki nachwies, die Leukobase des Phenylenblau's des einfachsten, durch Oxydation gleicher Moleküle Paraphenylendiamin und Anilin entstehenden Indamins.



Diamidodiphenylamin.

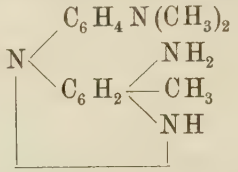


Phenylenblau.

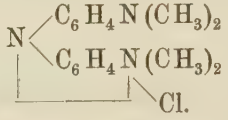
[1]) Ber. XVI, 474.

[2]) Ber. X, 1157.

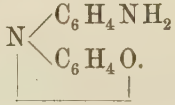
Zwei beständigere Farbstoffe, welche in die Indaminreihe gehören, sind das von Witt dargestellte Toluylenblau:



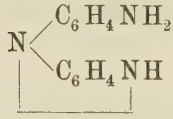
und das sogenannte Bindschedler'sche Grün:



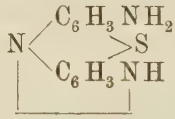
Die von Witt entdeckten Indophenole sind analog den Indaminen constituirt. Sie enthalten an Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom, welches mit einer Valenz an einem Stickstoffatom gebunden ist. Das einfachste Indophenol, das Amidochinonanilid, besitzt die Constitution:



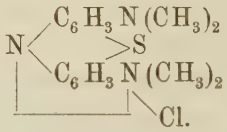
Auch in den schwefelhaltigen Farbstoffen, wie in dem Lauth-schen Violett und dem Methylenblau kann man, wie Bernthsen nachgewiesen hat, eine den Indaminen analoge Constitution annehmen:



Indamin.

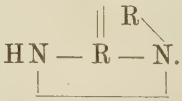


Lauth'sches Violett.



Methylenblau.

Die Indamine, sowie die vorstehenden schwefelhaltigen Farbstoffe enthalten als Chromogen die Gruppe:

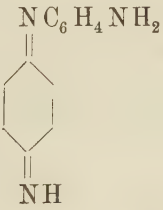


Diese kann man auffassen als eine Chinonimidgruppe; es sind zwei stickstoffhaltige Reste, welche in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Sauerstoffatome des Chinons.

Das einfachste Indamin lässt sich von dem bis jetzt noch nicht dargestellten Chinonimid HNC_6H_4NH ableiten.

Diesem kann man auch analog der Auffassung der Chinone als Doppelketone die Formel

geben und dem Indamin käme dann die Formel



zu. Es entspricht diese Formel der Auffassung der Indamine als paraamidirte Chinonanilide, in welchen der zweite Chinonsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist.

Durch diese Auffassung wird eine Thatsache erklärt, welche der Gegenstand einiger Erörterungen bei Gelegenheit der Untersuchungen über Safranine gewesen ist.

Zwei Indamine, welche man einerseits durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Anilin, andererseits von Paraphenylendiamin mit Dimethylanilin erhält, sind isomer, aber nicht identisch. Ihre Verschiedenheit folgt daraus, dass sie beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin zwei nicht identische Dimethylsafranine bilden.

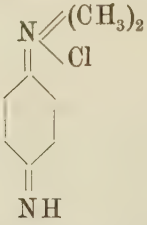
Die Verschiedenheit dieser beiden Körper kann man erklären, indem man annimmt, das bei der Oxydation der Diamine zuerst die unbeständigen Chinonimide entstehen, welche dann je nach ihrer Zusammensetzung auf die Monamine unter Bildung verschiedener Produkte einwirken.

Aus Paraphenylendiamin entsteht zuerst das Chinonimid,

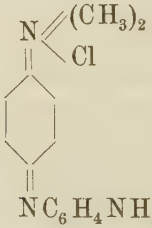
welches mit Dimethylanilin unter Bildung des einen Indamins

reagirt.

Aus Dimethylparaphenylendiamin entsteht das Chinonimid



und aus diesem bei Gegenwart von Anilin das andere Indamin



Die Verschiedenheit der beiden Körper geht aus diesen Formeln deutlich hervor.

Wurster stellte durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin einen rothen Farbstoff dar.[1]) Da derselbe auf Amine unter

[1]) Ber. XII, 1803 und 2072.

Bildung von Indaminen und auf Phenole unter Bildung von Indophenolen reagirt, so ist wohl die Annahme berechtigt, dass man es hier mit dem bis jetzt hypothetischen Dimethylchinonimid zu thun hat.

Auch mit Hülfe von Nitrosodimethylanilin und Chinondichlorimid kann man Indamine und Indophenole erhalten.

Diese sind an sich unbeständige Körper, da sie schon durch Einwirkung von Mineralsäuren unter Bildung von Chinonen zersetzt werden.

In den schwefelhaltigen Indaminen wird die Beständigkeit dadurch vergrössert, dass die Benzolkerne nochmals, hierbei also durch ein Schwefelatom verkettet sind, das Molekül demnach mehr Stabilität besitzt.

Witt, Köchlin und Meldola beobachteten, dass einzelne Phenole bei der Oxydation mit Paradiaminen oder bei der Einwirkung auf Nitrosodimethylanilin in der Kälte Indophenole bilden, während beim Erwärmen Körper entstehen, welche eine viel grössere Beständigkeit besitzen.

Zu diesen Farbstoffen gehört das von Meldola[1]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol dargestellte Naphtolblau, sowie das Gallocyanin von H. Köchlin.[2])

Die von Bernthsen ausgesprochene Vermuthung, dass in den letztgenannten Körpern ein Sauerstoffatom dieselbe bindende Rolle spiele, wie das Schwefelatom in den Thioindaminen, scheint durch die folgenden Untersuchungen eine Bestätigung zu erhalten, doch ist ein deutlicher Beweis dafür noch nicht erbracht.

Gallocyanin.

Das Gallocyanin wurde von H. Köchlin im Jahre 1881 dargestellt. Er liess Nitrosodimethylanilin auf Katechusäure, Chinagerbsäure und Gallussäure einwirken und erhielt so verschiedene Farbstoffe, von welchen jedoch nur das Gallocyanin, das aus Gallussäure entstehende Produkt, in der Färberei verwendet wird. Da es

[1]) Ber. XII, 299.

[2]) D. Patent No. 1958 vom 17. Dezember 1881.

mit Thonerde- und Zinnbeizen, namentlich aber mit Chromoxyd, einen schön violett gefärbten Lack bildet, so wird es hauptsächlich in der Kattundruckerei gebraucht.

Auch die Eigenschaft, mit Natriumbisulfit eine röthlich gefärbte wasserlösliche Verbindung zu bilden, welche sich beim Erhitzen wieder zersetzt, macht es für die Kattundruckerei verwendbar.

Das Gallocyanin wird von der Firma Durand & Huguenin in Basel in den Handel gebracht unter dem Namen Violet solide.

Man kann es leicht darstellen, wenn man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure einige Zeit in einer alkoholischen Lösung oder in einer solchen von Eisessig erhitzt.

Dabei muss man einen Ueberschuss von Nitrosodimethylanilin anwenden, da dasselbe zum Theil als Oxydationsmittel wirkt, wie man aus dem in den Mutterlaugen der Reactionsprodukte sich befindenden Dimethylparaphenylendiamin schliessen kann.

Das Präparat, welches ich der Güte der Herren Durand und Huguenin verdankte, stellte grünglänzende Nadeln dar. Diese lösen sich in Wasser, Alkohol und Eisessig nur wenig, dagegen leicht in siedendem Anilin, aus welchem sich beim Erkalten Krystalle ausscheiden, die jedoch kein unverändertes Gallocyanin sind, sondern ein Anilid desselben.

Die mit concentrirten Säuren entstehenden Salze werden durch Wasser wieder zersetzt und sind schwierig mit röthlichvioletter Farbe löslich.

In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich das Gallocyanin mit blauvioletter Farbe. Säuren fällen es aus dieser Lösung wieder aus.

Die Reinigung wurde durch mehrmaliges Lösen in Soda und durch Fällen mit Essigsäure bewirkt.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmten auf die Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$.

I. 0,2000 *g* Substanz lieferten 0,4380 *g* Kohlensäure und 0,0790 *g* Wasser.

II. 0,2026 *g* Substanz lieferten 0,4432 *g* Kohlensäure und 0,0800 *g* Wasser.

III. 0,2142 *g* Substanz lieferten 17,90 *cm*³ Stickstoff bei 21° und einem Drucke von 752 *mm* Quecksilber.

IV. 0,2016 *g* Substanz lieferten 18,00 *cm*³ Stickstoff bei 24° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_5$		Gefunden I	II	III	IV	
C	60,00	59,72	59,66	—	—	Proc.
H	4,00	4,38	4,37	—	—	„
N	9,33	—	—	9,41	9,76	„

Nach diesen Zahlen enthält der Farbstoff zwei Wasserstoffatome weniger als ein durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und Gallussäure gebildetes Indophenol. Diesem müsste die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_5$ zukommen, nach welcher sich der Kohlenstoffgehalt auf 59,60 Proc. und der Wasserstoffgehalt auf 4,62 Proc., der Stickstoffgehalt auf 9,27 Proc. berechnet.

Die Bildung des Gallocyanins findet also ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$3\,C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases} + C_6H_2COOH(OH)_3 =$$

Nitrosodimethylanilin Gallussäure

$$2\,C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases} + 3\,H_2O$$

Gallocyanin. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Anilid des Gallocyanin.

Wie oben bemerkt, löst sich das Gallocyanin leicht in siedendem Anilin. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten lange grünglänzende Nadeln ab.

Diese wurden mit Alkohol ausgewaschen und so gänzlich vom anhaftenden Anilin befreit.

Der genügend gereinigte, bei 100° getrocknete Körper wurde analysirt und die erhaltenen Zahlen stimmten auf die Formel

$$C_{27}H_{24}N_4O_4.$$

I. 0,2004 *g* Substanz lieferten 0,5058 *g* Kohlensäure und 0,0980 *g* Wasser.

II. 0,2194 *g* Substanz lieferten 0,5586 *g* Kohlensäure und 0,1130 *g* Wasser.

III. 0,2106 *g* Substanz lieferten 23,00 cm^3 Stickstoff bei 17° und einem Drucke von 740 *mm* Quecksilber.

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4O_4$		Gefunden I	II	III	
C	69,23	68,83	69,43	—	Proc.
H	5,18	5,43	5,72	—	„
N	11,96	—	—	12,33	„

Es waren also zwei Anilinmoleküle unter Austritt eines Wassermoleküls aufgenommen worden. Hiernach müsste der Körper das Anilinsalz eines Anilids $C_{21}H_{17}N_3O_4$ oder eine Verbindung dieses Anilids mit Krystallanilin sein.

Er besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften. Mit Säuren bildet er gut krystallisirende Salze; doch sind dieselben nicht sehr beständig. So verliert das Chlorhydrat schon beim Trocknen bei 100° seinen Salzsäuregehalt vollständig. Auch wird durch die Säure ein Theil des Anilins abgespalten.

Gallocyaninmethyläther.

Der unter dem Namen „Prune“ in den Handel kommende Farbstoff, welchen die Herren Kern und Sandoz in Basel sich patentiren liessen, entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäuremethyläther.

Er besitzt, im Gegensatze zum Gallocyanin, ziemlich stark basische Eigenschaften. Mit Säuren bildet er beständige Salze, welche sich in Wasser leicht lösen. Das Produkt, wie es in den Handel kommt und welches ich untersuchte, ist das Chlorhydrat des Farbstoffes.

Dasselbe löst sich leicht in heissem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten, besonders wenn man noch etwas Salzsäure zusetzt, schön krystallinisch wieder ausscheidet. Der so gereinigte

Körper hatte, wie aus der Analyse ersichtlich war, die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_5 . HCl$.[1])

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C 54,77	55,23	— Proc.
H 4,28	4,47	— „
Cl 10,70	—	11,30 „

Aus dem Chlorhydrat konnte durch Natriumcarbonat oder Natriumacetat die Base abgeschieden werden. Die Analyse derselben bestätigte die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5 . CH_3$.[1])

Berechnet	Gefunden I	II	III	IV
C 61,13	61,06	—	—	— Proc.
H 4,45	4,39	—	—	— „
N 8,90	—	8,90	9,10	9,04 „

Auch dieser Farbstoff krystallisirt nicht unverändert aus Anilin aus. Die dabei entstehende Verbindung besitzt die Zusammensetzung

$$C_{16}H_{14}N_2O_5 + C_6H_7N.$$

I. 0,2092 *g* Substanz lieferten 0,4980 *g* Kohlensäure und 0,1000 *g* Wasser.

II. 0,2156 *g* Substanz lieferten 19,50 cm^3 Stickstoff bei 18° und einem Drucke von 742 *mm* Quecksilber.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C 64,86	64,92	— Proc.
H 5,16	5,32	— „
N 10,32	—	10,24 „

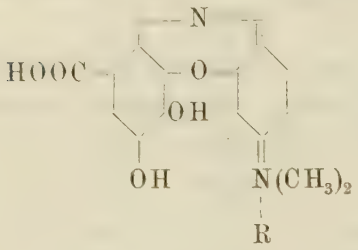
Während beim Gallocyanin ein Anilid entsteht, wird hier bei dem Methyläther nur Anilin angelagert. Hieraus kann man schliessen, dass im Anilid des Gallocyanins die Carboxylgruppe desselben in Reaction tritt. Im Methyläther kann dies nicht geschehen, da die Carboxylgruppe desselben substituirt ist

Da das Gallocyanin zwei Wasserstoffatome weniger enthält als ein aus Dimethylparaphenylendiamin und Gallussäure entstehendes

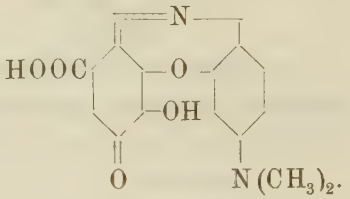
[1]) Die folgenden Zahlen wurden mir von Herrn Prof. Nölting in Mülhausen gütigst übermittelt.

Indophenol, so wird die von Bernthsen ausgesprochene Ansicht wahrscheinlich, dass hier die beiden Benzolkerne durch ein Sauerstoffatom miteinander verkettet sind.

Man könnte dann folgende zwei Constitutionsformeln für das Gallocyanin aufstellen:



I.



II.

Die am Eingang aufgestellte Hypothese der Indaminbildung würde einen Körper von Formel I verlangen. Die Thatsache jedoch, dass kein Ammoniumhydroxyl im Gallocyanin und ebensowenig in seinem Methyläther, dem Prune, vorhanden ist, und dass eine Bisulfitverbindung existirt, spricht für Formel II.

Doch könnte man, um Formel I zu rechtfertigen, auch annehmen, dass die freie Valenz des Stickstoffs in der quartären Ammoniumgruppe durch das Carboxyl, oder, da dieses in dem Methyläther substituirt ist, in diesem durch ein Phenolhydroxyl abgesättigt ist.

Da über das Verhalten der Chinonimide zu Natriumbisulfit noch gar nichts bekannt ist, so kann die Existenz einer Bisulfitverbindung auch kein richtiger Grund gegen Formel I sein.

Um zwischen den beiden Formeln eine Entscheidung zu treffen, brauchte nur ein Acetylderivat dargestellt zu werden. War Formel I die zutreffende, so mussten zwei Acetylgruppen an die Stelle zweier Wasserstoffatome treten, während nach Formel II, welche nur ein Hydroxyl aufweist, auch nur eine Acetylgruppe eintreten kann.

Es wurde zunächst versucht, das Gallocyanin zu acetyliren. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrit und entwässertem Natriumacetat entstand eine schmutziggrüne Lösung, aus welcher sich beim

Verdünnen mit Wasser ein Körper ausschied, der sich jedoch nicht genügend zur Analyse reinigen liess.

Bei dem Methyläther des Gallocyanins gelang die Acetylirung viel besser und der entstandene Körper liess sich leicht aus verdünntem Alkohol krystallisiren. Er stellte dann grünlichgelbe Nadeln vor.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2014 *g* Substanz lieferten 0,4440 *g* Kohlensäure und 0,0900 *g* Wasser.

II. 0,2056 *g* Substanz lieferten 12,60 cm^3 Stickstoff bei 17° und einem Drucke von 736 *mm* Quecksilber.

III. 0,2094 *g* Substanz lieferten 12,90 cm^3 Stickstoff bei 17° und einem Drucke von 738 *mm* Quecksilber.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{18}H_{16}N_2O_6$ (1 Acetyl)	$C_{20}H_{18}N_2O_7$ (2 Acetyl)	I	II	III	
C	60,67	60,30	60,12	—	—	Proc.
H	4,49	4,52	4,96	—	—	„
N	7,86	7,03	—	6,94	6,90	„

Die beiden in Betracht kommenden Formeln zeigen, wie man sieht, fast nur in ihrem Stickstoffgehalte eine grössere Differenz.

Die beiden Stickstoffbestimmungen gaben aber Zahlen, welche nur mit der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_7$, also mit dem Vorhandensein von zwei Acetylgruppen übereinstimmen. Demnach käme dem Gallocyanin die oben aufgeschriebene Formel I zu.

Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtol.

Meldola stellte vor einigen Jahren[1]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol einen blauen Farbstoff dar, welcher jetzt unter dem Namen Echtblau bekannt ist und in der Färberei Anwendung findet.

Die Formel für diesen Körper nahm Meldola zu $C_{18}H_{16}N_2O$ an, indem er sich seine Bildung nach folgender Gleichung dachte:

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + C_{10}H_7OH = C_{18}H_{16}N_2O + H_2O.$$

[1]) Ber. XII, 2066.

Es wurde jedoch durch einen Versuch nachgewiesen, dass die Reaction gerade wie beim Gallocyanin verläuft. Wie dort, so wird auch hier ein Theil des Nitrosodimethylanilins zur Oxydation verbraucht und zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt.

Danach ist anzunehmen, dass dem Körper die um zwei Wasserstoffatome kleinere Formel $C_{18}H_{14}N_2O$ zukommt und dass er sich bildet nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + 2\,C_{10}H_7OH = 2\,C_{18}H_{14}N_2O + C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases} + 3\,H_2O.$$

Das dem Nitrosodimethylanilin in seiner Wirkung ganz ähnliche Chinondichlorimid musste nach meiner Voraussetzung auf β-Naphtol unter Bildung eines analogen Körpers einwirken, dessen Stickstoffatome frei von Methylgruppen sind.

Es wurden gleiche Moleküle Chinondichlorimid und β-Naphtol nach und nach in heissen Alkohol eingetragen und zuletzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der rothvioletten Lösung wurde der entstandene Farbstoff auf Zusatz von Chlorzink ausgeschieden. Das Chlorzinkdoppelsalz wurde durch Lösen in heissem Wasser und Versetzen der entstandenen Lösung mit Salpetersäure, als schwerlösliches Nitrat gefällt. Dieses wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in reinem Zustande erhalten.

Die Analyse der Substanz führte zu Zahlen, welche, wie erwartet, auf die Formel $C_{16}H_{10}N_2O\,.\,HNO_3$ stimmten.

I. 0,2084 *g* Substanz lieferten 0,4748 *g* Kohlensäure und 0,0766 *g* Wasser.

II. 0,1656 *g* Substanz lieferten 0,3780 *g* Kohlensäure und 0,0604 *g* Wasser.

III. 0,2244 *g* Substanz lieferten 26,90 cm^3 Stickstoff bei 14° und einem Drucke von 740 *mm* Quecksilber.

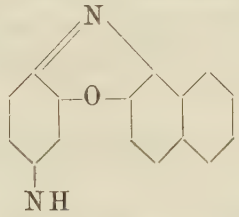
Berechnet	Gefunden		
	I	II	III
C 62,13	62,13	62,25	— Proc.
H 3,56	4,07	4,05	— „
N 13,59	—	—	13,27 „

Die Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtol verläuft somit nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NCl\\NCl\end{matrix} + C_{10}H_7OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl.$$

Die für das Meldola'sche Echtblau, nach oben aufgeschriebener Gleichung, als wahrscheinlich erkannte Formel $C_{18}H_{14}N_2O$ erhält dadurch eine Bestätigung, dass man diesen Farbstoff ohne Zweifel als das Dimethylderivat des Körpers $C_{16}H_{10}N_2O$ betrachten muss.

Dem letzteren kann man die Constitution



zuertheilen. Da er einen starken Basencharakter besitzt und gegen Säuren sehr beständig ist, so ist er dadurch hinreichend von den Indophenolen unterschieden.

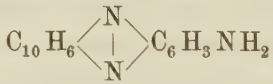
Salpetrige Säure reagirt nicht auf den Körper unter Bildung einer Diazoverbindung. Zum Unterschiede vom Meldola'schen Blau wird er von Essigsäureanhydrit angegriffen.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe durch Violett und Blau in Roth über. Auf Wolle und Seide färbt der Körper mit fuchsinrother Farbe. Die Salze werden durch Ammoniak zerlegt unter Abscheidung einer gelb gefärbten Base. Dieselbe löst sich in Alkohol und Aether ohne Fluorescenz. Da der Körper ganz ähnliche Reactionen zeigt wie das Lauth'sche Violett, in welchem die Benzolkerne durch ein Schwefelatom verkettet sind, so ist es wahrscheinlich, dass er eine ähnliche Constitution besitzt.

Zusammenstellung
der Resultate vorliegender Arbeit.

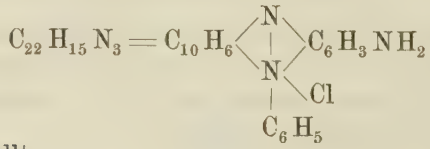
I. Theil.

1. Aus dem Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$, wurde durch Entfernung einer Amidogruppe der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ dargestellt.
2. Durch Darstellung der Safraninbase $C_{18}H_{16}N_4O$ erhielt die Witt'sche Safraninformel eine Stütze.
3. Aus dem Phenosafranin wurden zwei Amidogruppen entfernt und durch Hydroxyl ersetzt; der entstandene Körper wurde „Safranol" genannt.
4. Es wurde aus dem Phenosafranin das Reductionsprodukt $C_{18}H_{19}N_3O$ dargestellt.
   a) Dieses bildete das Acetylderivat $C_{18}H_{18}N_3OC_2H_3O$.
   b) Durch Entfernen einer Amidogruppe aus dem Reductionsproducte wurde der Körper $C_{18}H_{18}N_2O$ dargestellt.
5. Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin wurde das Amidonaphtophenazin



dargestellt.

6. Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-β-Naphtylamin wurde der safraninartige Körper



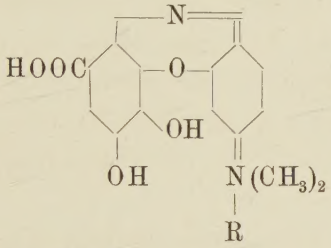
dargestellt.

II. Theil.

1. Es wurde eine Hypothese aufgestellt, nach welcher die Indamine Derivate des unbekannten Chinonimids

NH sind.

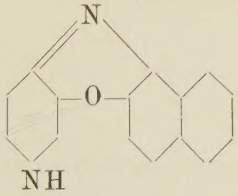
2. Für das Gallocyanin wurde die Formel



aufgestellt und begründet.

   a) Es wurde ein Anilid des Gallocyanins dargestellt.
   b) Vom Methyläther des Gallocyanins wurde ein Acetylderivat dargestellt.

3. Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtol wurde ein Farbstoff von der Formel $C_{16}H_{10}N_2O =$



dargestellt.